

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑤

Int. Cl. 2:

A 61 K 7-13

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



B5
DT 23 34 738 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 34 738

⑫

Aktenzeichen:

P 23 34 738.8-43

⑬

Anmeldetag:

9. 7. 73

⑭

Offenlegungstag:

30. 1. 75

③①

Unionspriorität:

④② ④③ ④①

④④

Bezeichnung:

Haarfärbemittel

⑦①

Anmelder:

Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

⑦②

Erfinder:

Saygin, Ferdi, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath

DT 23 34 738 A1

ORIGINAL INSPECTED

© 1. 75 409 885/1343

6/90

HENKEL & CIE GMBH

Patentabteilung

Z / Ch

4 Düsseldorf, 5.7.1973
Henkelstraße 2334738

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4714

"Haarfärbemittel"

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf Basis von 4-Hydroxy-chinolon-2-derivaten als Kupplerkomponente.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer Entwicklerkomponente mit einer Kupplerkomponente entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und sehr guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise Stickstoffbasen wie p-Phenylendiaminderivate, Diaminopyridine, 4-Amino-pyrazolon-derivate, heterocyclische Hydrazone eingesetzt. Als sogenannte Kupplerkomponenten werden m-Phenylendiaminderivate, Phenole, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone genannt.

Gute Oxidationshaarfärbestoffkomponenten müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen:

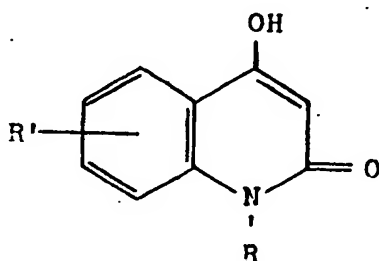
Sie müssen bei der oxidativen Kupplung mit den jeweiligen Entwickler- beziehungsweise Kupplerkomponenten die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität ausbilden. Sie müssen ferner ein ausreichendes bis sehr gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen.

409885/1343

- 2 -

Es besteht daher bei der Suche nach brauchbaren Oxidationshaarfarbstoffen die Aufgabe, geeignete Komponenten aufzufinden, die vorstehende Voraussetzungen in optimaler Weise erfüllen.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man als Kupplerkomponente 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate der allgemeinen Formel



in der R Wasserstoff oder einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1-4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, eine β -Hydroxyäthylgruppe oder eine Dialkylaminogruppe mit Alkylresten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, verwendet.

Bei ihrem Einsatz als Kupplungskomponenten liefern die erfindungsgemäßen Verbindungen mit den verschiedenen Entwicklerkomponenten die unterschiedlichsten Farbnancen und stellen eine wesentliche Bereicherung der oxidativen Haarfärbemöglichkeiten dar.

Als Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Kupplerkomponenten sind 7-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-Methoxy-4-hydroxy-chinolon-2, 8-chlor-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-7-dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2,

409885/1343

- 3 -

1-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-8-chlor-4-hydroxy-chinolon-2, 1,6-Dimethyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-6-dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2, 6-(2-Hydroxyäthyl)-4-hydroxy-chinolon-2, 1-i-Propyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-Methyl-7-i-propyl-4-hydroxy-chinolon-2, 1-n-Butyl-8-brom-4-hydroxy-chinolon-2 zu nennen.

Die erfindungsgemäß als Kupplerkomponenten einzusetzenden 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate stellen literaturbekannte Verbindungen dar und lassen sich nach Verfahren herstellen, wie sie von Harnisch und Brack in Liebigs Annalen der Chemie 740, 164 ff. (1970), sowie von Lamberton und Price in Australian Journal of Chemistry 6, 173 ff (1953) beschrieben sind.

Als weitere Farbstoffkomponente werden in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln die üblicherweise als Entwickler-substanzen eingesetzten Verbindungen verwendet. Zu diesen sind primäre aromatische Amine mit einer weiteren in p-Stellung befindlichen funktionellen Gruppe zu zählen, wie z.B. p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Dimethylamino-anilin, p-Aminophenol, p-Diaminoanisol bzw. andere Verbindungen der genannten Art, die weiterhin eine oder mehrere funktionelle Gruppen wie OH-, NH_2 -, NHR -, NR_2 -Gruppe, wobei R einen niederen Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen darstellt, enthalten. Weitere geeignete Entwicklersubstanzen stellen die Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazonderivate und 4-Amino-pyrazolonderivate, wie sie in der österreichischen Patentschrift 277 465 beschrieben sind, dar.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen, bezogen auf die verwendeten Entwicklersubstanzen, eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn die Kupplerkomponente in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß zum Einsatz gelangt.

Es ist ferner nicht erforderlich, daß die Kupplersubstanz und die Entwicklersubstanz einheitliche Produkte darstellen, vielmehr können sowohl die Kupplersubstanz Gemische der erfindungsgemäßen 4-Hydroxy-chinolen-2-derivate als auch die Entwicklersubstanz Gemische der vorstehend genannten Entwicklerkomponenten darstellen.

Die oxidative Kupplung, d.h. die Entwicklung der Färbung, kann grundsätzlich wie bei anderen Oxidationshaarfarbstoffen auch, durch Luftsauerstoff erfolgen. Zweckmäßigerweise werden jedoch chemische Oxidationsmittel eingesetzt. Als solche kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin und Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsverbindungen mit Kaliumperoxidisulfat in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden für den Einsatz in entsprechende kosmetische Zubereitungen wie Cremes, Emulsionen, Gele oder auch einfache Lösungen eingearbeitet und unmittelbar vor der Anwendung auf dem Haar mit einem der genannten Oxidationsmittel versetzt. Die Konzentration derartiger färberischer Zubereitungen an Kuppler-Entwicklerkombination beträgt 0,2 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 3 Gewichtsprozent. Zur Herstellung von Cremes, Emulsionen oder Gelen werden die Farbstoffkomponenten mit den für derartige Präparationen üblichen weiteren Bestandteilen gemischt. Als solche zusätzlichen Bestandteile sind z.B. Netz- oder Emulgiermittel vom anionischen oder nichtionogenen Typ wie Alkylbenzolsulfonate, Fett-, Alkoholsulfate, Alkylsulfonate, Fettsäurealkanolamide, Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Fettalkohole, Verdickungsmittel wie Methylcellulose, Stärke, höhere Fettalkohole, Paraffinöl, Fettsäuren, ferner Parfüm-öle und Haarpflegemittel wie Pantothensäure und Cholesterin

zu nennen. Die genannten Zusatzstoffe werden dabei in den für diese Zwecke üblichen Mengen eingesetzt, wie z.B. Netz- und Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 - 30 Gewichtsprozent und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 - 25 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die gesamte Zubereitung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann, unabhängig davon, ob es sich um eine Lösung, eine Emulsion, eine Creme oder ein Gel handelt, im schwach sauren, neutralen oder insbesondere alkalischen Milieu erfolgen. Die Anwendungstemperaturen bewegen sich dabei im Bereich von 15 bis 40°C. Nach einer Einwirkungsdauer von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel vom zu färbenden Haar durch Spülen entfernt. Hernach wird das Haar mit einem milden Shampoo nachgewaschen und getrocknet.

Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Farbtöne zeigen unter Einsatz unterschiedlicher Kuppler- und Entwicklerkomponenten eine außerordentliche Variationsmöglichkeit, die von hellblond bis dunkelbraun und grün über blau bis violett reicht. Die erzielten Färbungen haben gute Licht-, Wasch- und Reibechtheitseigenschaften und lassen sich leicht mit Reduktionsmitteln wieder abziehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel wurden in Form einer Cremeemulsion eingesetzt. Dabei wurden in eine Emulsion aus

10 Gew.-Teilen Fettalkoholen der Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$

10 Gew.-Teilen Fettalkoholsulfat (Natriumsalz)
Kettenlänge $C_{12}-C_{18}$

75 Gew.-Teilen Wasser

jeweils 0,01 Mol der in nachstehender Tabelle aufgeführten Kuppler- und Entwicklersubstanzen eingearbeitet. Danach wurde der pH-Wert der Emulsion mittels Ammoniak auf 9,5 eingestellt und die Emulsion mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt. Die oxidative Kupplung wurde mit 1 %iger Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt, wobei die Entwicklungszeit 30 Minuten betrug. Die in der Tabelle verzeichneten Färbeargebnisse wurden auf zu 80 % ergrautem menschlichem Haar erzielt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
1	4-Amino-3-carbon- amido-1-phenyl- pyrazolon-5	7-Dimethylamino- 4-hydroxy-chinolon-2	blaugrau
2	"	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- blau
3	"	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	violett- grau

409885/1343

2334738

Henkel & Cie GmbH

7 zur Patentanmeldung D 4714

Beispiel Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
4	4-Amino-3-carbon- amido-1-phenyl- pyrazolon-5	8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	birken- grau
5	"	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	rotgrau
6	"	6-Methoxy-4hydroxy- chinolon-2	graubraun
7	"	1-Methyl-6-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	rotbraun
8	"	1,6-Dimethyl-4-hy- droxy-chinolon-2	grauviolett
9	4-Amino-3-äthoxy- carbonyl-1-phenyl- pyrazolon-5	7-Dimethylamino-4- hydroxychinolon-2	grauviolett
10	"	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy-chinolon-2	grau- violett
11	"	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	grau- magenta
12	"	8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	grau- violett
13	"	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	grau- violett
14	"	1,6-Dimethyl-4-hydroxy- chinolon-2	rot- violett
15	p-Toluylendiamin	7-Dimethylamino-4- hydroxy - chinolon-2	dunkles graublau
16	"	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkles braungrau
17	"	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	graubraun
18	"	8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- braun
19	"	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	gelbbraun

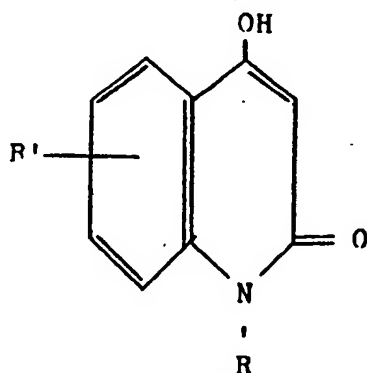
409885/1343

Beispiel Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
20	p-Toluylendiamin	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	kaffee- braun
21	"	1-Methyl-6-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- braun
22	"	1,6-Dimethyl-4-hydroxy- chinolon-2	rot- braun
23	2,5-Diaminoanisol	7-Dimethylamino-4- hydroxy-chinolon-2	dunkel- grau
24	"	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy-chino- lon-2	nickel- grün
25	"	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- grau
26	"	8-Chlor-4-hydroxy- chinolon-2	silber- grau
27	"	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	grau- braun
28	"	1-Methyl -6-dimethyl- amino-4-hydroxy-chi- nolon-2	grau- grün
29	N,N-Dimethylamino- anilin	7-Dimethylamino-4- hydroxy-chinolon-2	dunkel- grün
30	"	1-Methyl-7-dimethyl- amino-4-hydroxy- chinolon-2	dunkel- grün
31	"	1-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	tannen- grün
32	"	8-chlor-4-hydroxy- chinolon-2	grüngrau
33	"	6-Methyl-4-hydroxy- chinolon-2	mattes graugrün
34	"	6-Methoxy-4-hydroxy- chinolon-2	grün- grau

Beispiel-Nr.	Entwickler	Kuppler	Farbton
35	N,N-Dimethylamino-anilin	1,6-Dimethyl-4-hydroxy-chinolon-2	gelb-braun
36	N-Methyl-benz-thiazolon-2-hydrazon	7-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2	hell-blond
37	"	1-Methyl-7-dimethyl-amino-4-hydroxy-chinolon-2	blass-rot
38	"	1-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2	rot-gold
39	"	8-Chlor-4-hydroxy-chinolon-2	gelb-organge
40	1-Methyl-pyridon-2-hydrazon	7-Dimethylamino-4-hydroxy-chinolon-2	braun-grau
41	"	1-Methyl-7-dimethyl-amino-4-hydroxy-chinolon-2	rotbraun
42	"	1-Methyl-4-hydroxy-chinolon-2	braun-violett
43	"	8-Chlor-4-hydroxy-chinolon-2	blau-grau
44	"	1-Methyl-6-dimethyl-amino-4-hydroxy-chinolon-2	gelb-orange

Patentansprüche

- 1) Haarfärbemittel auf Basis von Oxidationsfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupplerkomponente 4-Hydroxy-chinolon-2-derivate der allgemeinen Formel



in der R Wasserstoff oder einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, R' Wasserstoff, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, eine niedere Alkoxygruppe, eine β -Hydroxy-äthylgruppe oder eine Dialkylaminogruppe mit Alkylresten mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, verwendet.

409885/1343